

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masayuki NAKAMOTO

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: FIELD EMISSION COLD CATHODE DEVICE OF LATERAL TYPE

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

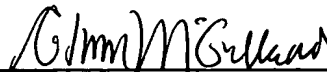
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2000-351610	November 17, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Marvin J. Spivak

Registration No. 24,913

C. Irvin McClelland

Registration Number 21,124



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)

#3  
11017 U.S. PTO  
09/987862  
11/16/01

3' gvw

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

J1017 U.S. PTO  
09/987862  
11/16/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月17日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-351610

出 願 人

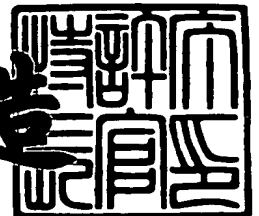
Applicant(s):

株式会社東芝

2001年 8月10日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3071530

【書類名】 特許願

【整理番号】 A000006114

【提出日】 平成12年11月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G09F 9/00

【発明の名称】 横型の電界放出型冷陰極装置及びその製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

【氏名】 中本 正幸

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

【識別番号】 100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100070437

【弁理士】

【氏名又は名称】 河井 将次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 横型の電界放出型冷陰極装置及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持基板と、

前記支持基板上に配設され且つ第 1 側面を有するカソード電極と、

前記カソード電極に対して横並びとなるように前記支持基板上に配設され且つ前記第 1 側面に対して対向する第 2 側面を有するゲート電極と、

前記第 2 側面に対向するように前記第 1 側面上に配設された電子を放出するためのエミッタと、

を具備し、前記エミッタは、前記カソード電極上に形成された金属メッキ層と前記金属メッキ層に分散状態で支持された粒状または棒状の複数の微細体とを具備し、前記微細体は、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラファイト、低仕事関数材料、負の電子親和力材料、金属材料からなる群から選択された材料からなることを特徴とする横型の電界放出型冷陰極装置。

【請求項 2】

前記金属メッキ層は抵抗を増加させるための添加物質を含む抵抗バラスト層からなることを特徴とする請求項 1 に記載の横型の電界放出型冷陰極装置。

【請求項 3】

前記支持基板と協働して、前記カソード電極、前記ゲート電極及び前記エミッタを包囲する真空放電空間を形成する包囲部材と、前記カソード電極及び前記ゲート電極と対向する位置で前記包囲部材上に配設されたアノード電極と、を更に具備することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の横型の電界放出型冷陰極装置。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の装置の製造方法であって、

前記カソード電極及び前記ゲート電極を前記支持基板上に配設することにより中間構造体を形成する工程と、

前記金属メッキ層用のメッキ液中に前記微細体を懸濁させることにより懸濁メ

ッキ液を調製する工程と、

前記中間構造体を前記懸濁メッキ液中に浸漬してメッキ処理を施すことにより、前記カソード電極の前記第 1 側面上に、前記微細体を分散状態で取込んだ状態で前記金属メッキ層を形成する工程と、  
を具備することを特徴とする横型の電界放出型冷陰極装置の製造方法。

【請求項 5】

前記メッキ処理は電気メッキ処理であることを特徴とする請求項 4 に記載の横型の電界放出型冷陰極装置の製造方法。

【請求項 6】

前記カソード電極と前記ゲート電極との間に電界を形成しながら前記メッキ処理を行うことを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の横型の電界放出型冷陰極装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は横型の電界放出型冷陰極装置及びその製造方法に関する。

【 0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、S i 半導体加工技術を利用した電界放出型冷陰極装置の開発が、活発に行なわれている。その代表的な例としては、スピント (C. A. Spindt) 等が、Journal of Applied Physics, Vol.47, 5248 (1976) に記載した縦型の電界放出型冷陰極装置が知られている。この電界放出型冷陰極装置は、S i 単結晶基板上に円錐状のエミッタと、エミッタの先端部を包囲するように配設されたゲート電極とを有する。

【 0 0 0 3】

これに対して、縦型の電界放出型冷陰極装置の問題点に鑑み、グリーン (R. Green) 及びグレイ (H. F. Gray) 等により提案された (Tech. Digest of IEDM 8 5, p 172 (1985))、横型の電界放出型冷陰極装置も知られている。この電界放出型冷陰極装置は、同一基板上に相対するように配設されたエミッタとゲート電

極とを有する。横型の電界放出型冷陰極装置は、製造が容易で、歩留まりが高くなるという利点を有する。

## 【0 0 0 4】

横型の電界放出型冷陰極装置の場合、ゲート電極に対向するエミッタ端面は、基板面に対して直角な方向において、エミッタ膜厚相当の80～500 nm程度の先鋭度、先端曲率半径として40～250 nm相当の先鋭度を有する。しかし、同エミッタ端面は、基板面に対して平行な方向において、ゲート電極と平行であり先鋭度はゼロである。即ち、ゲート電極に対向するエミッタ端面は、3次元ではなく2次元的な先鋭度しかなく、駆動電圧が高いという欠点がある。エミッタ端面を3次元的に先鋭化させようとしても、リソグラフィ以上の先鋭度は得ることができず、通常、基板面に対して平行な方向において、50～100 nm程度の先鋭度に留まる。しかも、精密なリソグラフィの工程が増えると、製造方法簡略のメリットが薄れる。

## 【0 0 0 5】

一方、電界放出型冷陰極装置として、フラーレンまたはカーボンナノチューブをエミッタに用いたものが提案されている（例えば、特開平10-149760号公報）。フラーレン及びカーボンナノチューブは、先端曲率半径が小さいため、駆動電圧の低減、電界放出効率の向上が可能である。また、雰囲気依存性や残留ガスの影響も小さくいため、低真空度での動作も期待できる。

## 【0 0 0 6】

このタイプの冷陰極装置の場合、フラーレンまたはカーボンナノチューブを有機溶剤に分散させてセラミックフィルタを通した後で基板上に圧着する方法によりエミッタを形成することができる。また、基板上にフラーレンまたはカーボンナノチューブをCVD法等で直接析出させる方法によりエミッタを形成することもできる。更に、フラーレンまたはカーボンナノチューブを厚膜ペースト中に分散させて印刷し、高温焼成（約500～800℃）する方法によりエミッタを形成することもできる。

## 【0 0 0 7】

しかしながら、フラーレンまたはカーボンナノチューブを基板上に圧着或いは

析出させる方法では、エミッタの付着力が弱く、エミッタに加わる強電界によって容易に剥離してしまう。また、フラーレンまたはカーボンナノチューブを印刷によって形成する方法では、高温焼成等の原因によって性能が低下或いは劣化するという問題がある。また、圧着及び印刷の両者共に、引き出し電極へのカーボンナノチューブの配向性が良好でなく、駆動電圧の上昇、電子放出の不均一性等の問題点を抱えている。

## 【 0 0 0 8 】

更に、圧着法では、カーボンの耐薬品性が高くエッチングが困難であるため、カソード配線に対応したパターニングが極めて困難であるという問題もある。また、CVD法等による析出法では、遷移金属の触媒が必要な上、微粒子化されている必要があり、抵抗値が高くなってしまい、信号遅延等が生じやすいという問題もある。また、印刷法では、膜の抵抗が高い上、厚い膜を形成することが困難であるため、低抵抗配線の形成が困難であり、やはり信号遅延等が生じやすいという問題もある。

## 【 0 0 0 9 】

## 【発明が解決しようとする課題】

このように、電界放出型冷陰極としては、縦型の欠点を改良しようとした横型や、カーボンナノチューブやフラーレンをエミッタ材料に用いたものが、各種提案されている。しかし、従来提案されている電界放出型冷陰極では、先鋭度、駆動電圧、信頼性、歩留まり、製造の容易さ等の点で、十分なものではない。

## 【 0 0 1 0 】

本発明は上記の点に鑑みなされたもので、低駆動電圧、高電界放出効率、及び高集積化が達成可能な横型の電界放出型冷陰極及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【 0 0 1 1 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の第1の視点は、横型の電界放出型冷陰極装置であって、

支持基板と、

前記支持基板上に配設され且つ第1側面を有するカソード電極と、



前記カソード電極に対して横並びとなるように前記支持基板上に配設され且つ前記第 1 側面に対して対向する第 2 側面を有するゲート電極と、

前記第 2 側面に対向するように前記第 1 側面上に配設された電子を放出するためのエミッタと、

を具備し、前記エミッタは、前記カソード電極上に形成された金属メッキ層と前記金属メッキ層に分散状態で支持された粒状または棒状の複数の微細体とを具備し、前記微細体は、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラファイト、低仕事関数材料、負の電子親和力材料、金属材料からなる群から選択された材料からなることを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

本発明の第 2 の視点は、第 1 の視点の装置において、前記金属メッキ層は抵抗を増加させるための添加物質を含む抵抗バラスト層からなることを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

本発明の第 3 の視点は、第 1 または第 2 の視点の装置において、前記支持基板と協働して、前記カソード電極、前記ゲート電極及び前記エミッタを包囲する真空放電空間を形成する包囲部材と、前記カソード電極及び前記ゲート電極と対向する位置で前記包囲部材上に配設されたアノード電極と、を更に具備することを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

本発明の第 4 の視点は、第 1 乃至第 3 の視点のいずれかの装置の製造方法であって、

前記カソード電極及び前記ゲート電極を前記支持基板上に配設することにより中間構造体を形成する工程と、

前記金属メッキ層用のメッキ液中に前記微細体を懸濁させることにより懸濁メッキ液を調製する工程と、

前記中間構造体を前記懸濁メッキ液中に浸漬してメッキ処理を施すことにより、前記カソード電極の前記第 1 側面上に、前記微細体を分散状態で取込んだ状態で前記金属メッキ層を形成する工程と、

を具備することを特徴とする横型の電界放出型冷陰極装置の製造方法。

【 0 0 1 5 】

本発明の第 5 の視点は、第 4 の視点の方法において、前記メッキ処理は電気メッキ処理であることを特徴とする。

【 0 0 1 6 】

本発明の第 6 の視点は、第 4 または第 5 の視点の装置において、前記カソード電極と前記ゲート電極との間に電界を形成しながら前記メッキ処理を行うことを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

更に、本発明に係る実施の形態には種々の段階の発明が含まれており、開示される複数の構成要件における適宜な組み合わせにより種々の発明が抽出され得る。例えば、実施の形態に示される全構成要件から幾つかの構成要件が省略されることで発明が抽出された場合、その抽出された発明を実施する場合には省略部分が周知慣用技術で適宜補われるものである。

【 0 0 1 8 】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。なお、以下の説明において、略同一の機能及び構成を有する構成要素については、同一符号を付し、重複説明は必要に応じて行う。

【 0 0 1 9 】

図 1 は本発明の実施の形態に係る横型の電界放出型冷陰極装置を応用した真空マイクロ装置の一例である平板型画像表示装置を示す断面図である。また、図 2 は同装置の部分平面図、図 3 は同装置の要部の断面図である。

【 0 0 2 0 】

この表示装置は、図 2 図示の如く、マトリックス状に配列された多数の画素の夫々に対応して、カソード電極 2 2 とゲート電極 2 4 とのペアを有する。カソード電極 2 2 は図 2 において垂直な方向に配列されたカソードライン 1 2 に接続され、ゲート電極 2 4 は図 2 において水平な方向に配列されたゲートライン 1 4 に接続される。

【 0 0 2 1 】

全てのカソード電極 2 2 及びゲート電極 2 4 は、図 1 図示の如く、ガラス製の絶縁性支持基板 1 6 の平坦な主面（図 1 において水平方向に広がる上面）上に配設される。各画素においてカソード電極 2 2 とゲート電極 2 4 とは、支持基板 1 6 上で、 $1\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ という小さな隙間を介して横並びに隣接して配置される。カソード電極 2 2 及びゲート電極 2 4 の互いに対向する対向側面 2 2 a 及び 2 4 a の上には、後に詳述する構造を有するエミッタ 2 6 及びゲート突出部 2 8 が夫々配設される。カソードライン 1 2、ゲートライン 1 4 等は、支持基板 1 6 上に配設された配線構造部 1 8 に組込まれる。

## 【 0 0 2 2 】

ガラス製の支持基板 1 6 と対向するようにガラス製の対向基板 3 2 が配設され、両基板 1 6、3 2 間に真空放電空間 3 3 が形成される。両基板 1 6、3 2 間の間隔は、周辺フレーム及びスペーサ 3 4 により維持される。支持基板 1 6 と対向する対向基板 3 2 の面上には、透明な共通電極即ちアノード電極 3 6 と、蛍光体層 3 8 とが配設される。

## 【 0 0 2 3 】

この平板型画像表示装置においては、ゲートライン 1 4 とカソードライン 1 2 とを介して各画素におけるゲート電極 2 4 とカソード電極 2 2 との間の電圧を任意に設定することにより、画素の点灯及び点滅を選択することができる。即ち、画素の選択は、いわゆるマトリックス駆動により、例えば、ゲートライン 1 4 を線順次に選択して所定の電位を付与するのに同期して、カソードライン 1 2 に選択信号である所定の電位を付与することにより行うことができる。

## 【 0 0 2 4 】

ある 1 つのゲートライン 1 4 とある 1 つのカソードライン 1 2 とが選択され、夫々所定の電位が付与された時、そのゲートライン 1 4 とカソードライン 1 2 との交点にあるエミッタ 2 6 のみが動作する。エミッタ 2 6 より放出された電子は、アノード電極 3 6 に印加された電圧により引かれ、選択されたエミッタ 2 6 に対応した位置の蛍光体層 3 8 に達してこれを発光させる。

## 【 0 0 2 5 】

図 3 図示の如く、エミッタ 2 6 は、カソード電極 2 2 の対向側面 2 2 a 近傍に

選択的に形成された金属メッキ層 42 と、金属メッキ層 42 に分散状態で支持された導電性の材料からなる粒状または棒状の複数の微細体 44 と、を具備する。本実施の形態において、金属メッキ層 42 は電流放出安定性や面内の均一電界放出性を向上させる抵抗バラスト層として機能し、微細体 44 は電子を放出する端子として機能する。

## 【0026】

即ち、金属メッキ層 42 は抵抗バラスト効果を有するように形成されることが望ましい。このため、金属メッキ層 42 の抵抗率は  $10^{-8} \sim 10^{-4} \Omega$ 、望ましくは  $10^{-7} \sim 10^{-4} \Omega$  に設定される。このため、金属メッキ層 42 は、その抵抗を増加させるための添加物質、例えば B 及び P、或いは PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）を含有する。ここで、金属メッキ層 42 として Ni-B-P 系の Ni メッキ層を使用する場合、B 濃度は 3～40%、P 濃度は 7～40% に設定される。また、金属メッキ層 42 として PTFE 含有 Ni メッキ層を使用する場合、PTFE 濃度は 0.1～30% に設定される。

## 【0027】

金属メッキ層 42 は、カソード電極 22 の対向側面 22a 上のみに形成されるか、或いは、これに加えて、図 3 図示の如く、対向側面 22a 近傍のカソード電極 22 の上面（アノード電極 36 に対向する面）の部分 22b にも追加的に形成される。但し、この場合、追加部分 22b の長さ L1（図 3 参照）は、カソード電極 22 の上面全体の長さ L0 に対して 25% 以下の長さとなるように設定される。これは、ゲート電極 24 と近傍の部分のみが実質的にエミッタとして機能できるため、これ以上金属メッキ層 42 を延長しても効果がないからである。

## 【0028】

一方、微細体 44 は、カーボンナノチューブのような棒状体（図 3 においては微細体 44 を棒状としている）或いはフラーレンのような粒状体からなる。図 4（a）は微細体 44 がカーボンナノチューブのような棒状体 44a である場合を示す。この場合、棒状体 44a の多くは、基部が金属メッキ層 42 に埋め込まれて固定され、上部がエミッタ 26 の表面に露出するような状態を形成する。或いは、棒状体 44a は、全てが金属メッキ層 42 により薄く覆われ且つこれに対応

してエミッタ 2 6 の表面に凸部が出現するような状態を形成する。一方、図 4 (b) は微細体 4 4 がフラーレンのような粒状体 4 4 b である場合を示す。この場合、粒状体 4 4 b は、一部分が露出するように金属メッキ層 4 2 に埋め込まれて固定されるか、或いは全てが金属メッキ層 4 2 により薄く覆われ且つこれに対応してエミッタ 2 6 の表面に凸部が出現するような状態を形成する。

## 【 0 0 2 9 】

粒状または棒状をなす微細体 4 4 は、エミッタ 2 6 の電子放出特性を向上させるため、微小な半径或いは曲率半径を有することが必要となる。具体的には、微細体 4 4 が粒状である場合、その半径は 1 0 0 n m 以下、好ましくは 3 0 n m 及以下に設定される。また、微細体 4 4 が棒状である場合、その先端の曲率半径は 5 0 n m 以下、好ましくは 1 5 n m 及以下に設定される。

## 【 0 0 3 0 】

微細体 4 4 がカーボンナノチューブのような棒状体からなる場合、電子放出特性を向上させるため、棒状の微細体 4 4 は、ゲート電極 2 4 に向かうように配向されることが望ましい。具体的には、棒状の微細体 4 4 は、支持基板 1 6 の平坦な主面の広がり方向（図 1 及び図 3 中の水平方向）に対して  $\pm 2 0^{\circ}$  の角度範囲内に配向された割合が 5 0 ~ 1 0 0 % であることが望ましい。

## 【 0 0 3 1 】

このような、棒状の微細体 4 4 の配向付けは、後述するように、微細体 4 4 を懸濁させた懸濁メッキ液を使用してメッキ処理を行う際、カソード電極 2 2 とゲート電極 2 4 との間に電界を形成することにより達成することができる。即ち、メッキ処理時にカソード電極 2 2 に対してゲート電極 2 4 に正の電位が付与されると、導電性の微細体 4 4 は、カソード電極 2 2 とゲート電極 2 4 との間の電界の電気力線に沿って主に配向されることとなる。

## 【 0 0 3 2 】

また、棒状の微細体 4 4 は、カソード電極 2 2 とゲート電極 2 4 との間を架橋するような長いものであると、両電極 2 2、2 4 間を短絡させることとなる。例えば、上述のように、両電極 2 2、2 4 間の距離が  $1 \mu m \sim 3 0 \mu m$  であれば、これよりも短い棒状の微細体 4 4 を使用することが望ましい。このため、上記懸

濁メッキ液を調製する際、微細体44は、所定の長さに基づいて分級したものを使用することができる。但し、後述するように、微細体44を配設後、エミッタ26及びゲート突出部28間に間隙を形成することもできるので、微細体44の配設前の長さは限定的なものではない。

### 【0033】

微細体44は、望ましくは、カーボンナノチューブまたはフラーレンからなるが、その他の材料から微細体44を形成することもできる。微細体44のためのその他の材料としては、グラファイト、低仕事関数材料、負の電子親和力（NEA）材料、金属材料等を使用することができる。具体的には、 $\text{LaB}_6$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{GaN}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Fe}$ 、カーボン、グラファイト、ダイヤモンド、 $\text{Si}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{TiC}$ 、ベータ $\text{W}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、特に、マキビシ形状の $\text{ZnO}$ や、ほう酸アルミニウム（ $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ）、とくにフィラー状のほう酸アルミニウム、チタン酸カリウム等を使用することができる。また、微細体44が中空である場合、図5図示の如く、微細体44の内部に導電性の材料からなる充填層45を形成することができる。

### 【0034】

なお、上述のカーボンナノチューブ及びフラーレンは同じ炭素の同素体で、基本的には同質のものである。特異形状の極長のフラーレンがカーボンナノチューブとなる。フラーレンの基本型は、炭素の6員環と5員環とで構成された $\text{C}_{60}$ であり、その直径は約0.7nmである。 $\text{C}_{60}$ は、正20面体の12個の5角錐になっている頂点を全て切落とすことによってできる切頭20面体（結果的に32面体）の頂点の全てに $\text{sp}^2$ 軌道混成の炭素原子を置いた構造を有する。 $\text{C}_{60}$ 以外に、炭素数が60より多い高次フラーレン、例えば $\text{C}_{70}$ 、 $\text{C}_{76}$ 、 $\text{C}_{82}$ 、 $\text{C}_{84}$ 、 $\text{C}_{90}$ 、 $\text{C}_{96}$ 、…、 $\text{C}_{240}$ 、 $\text{C}_{540}$ 、 $\text{C}_{720}$ 等が実質的に無限に存在する。

### 【0035】

また、フラーレンの内部は中空であるため、高次フラーレンの中に低次フラーレンが玉ねぎのように何層もつまったオニオン型のフラーレンが存在し、これ等はスーパーフラーレンと呼ばれる。スーパーフラーレンにおける各層間の距離は

0.341 nmとなる。例えば、 $C_{540}$ の中に $C_{240}$ が入り、更にその中に $C_{60}$ が入ったフラレンは $C_{60}@C_{240}@C_{540}$ で表される。ここで記号「@」は、その前に記載された分子或いは原子が取込まれた内包フラレンであることを示す。

## 【0036】

また、フラレンは、その中空の内部に金属を取込むことができる。このような金属内包フラレンの例は、 $La@C_{60}$ 、 $La@C_{76}$ 、 $La@C_{84}$ 、 $La_2@C_{80}$ 、 $Y_2@C_{84}$ 、 $Sc_3@C_{82}$ 等である。更に、フラレンの骨格部分にN、B、Si等の炭素以外の元素を組込んだヘテロフラレンも研究されている。

## 【0037】

フラレンは、グラファイトに対してレーザー照射、アーク放電、抵抗加熱等を施すことにより、炭素を気化させ、気化炭素をヘリウムガス中を通して、冷却、反応及び凝集させ、これを収集部材で収集することにより調製することができる。

## 【0038】

一方、エミッタ26と対向するゲート突出部28は、ゲート電極24の対向側面24a上に選択的に形成された金属メッキ層46と、金属メッキ層46に分散状態で支持された導電性の材料からなる粒状または棒状の複数の微細体48と、を具備する。ゲート突出部28の金属メッキ層46及び微細体48は、夫々エミッタ26の金属メッキ層42及び微細体44と同じ材料からなる。但し、エミッタ26及びゲート突出部28を形成するためのメッキ処理時に、カソード電極22に対してゲート電極24に正の電位が付与されると、ゲート突出部28の金属メッキ層46の厚さ及び微細体48の密度は、エミッタ26の金属メッキ層42の厚さ及び微細体44の密度よりも小さなものとなる。

## 【0039】

本実施の形態に係る横型の電界放出型冷陰極装置においては、エミッタ26の微細体44が金属メッキ層42を介してカソード電極22に支持される。従って微細体44はカソード電極22に強く固着され、強電界にも耐え得る付着強度の高いエミッタが得られ、電界放出の安定性を向上させることができる。

## 【 0 0 4 0 】

また、エミッタ 2 6 の金属メッキ層 4 2 には、いわゆる抵抗バラスト効果を得るための不純物が含有されることが望ましい。例えば、金属メッキ層 4 2 として、Ni メッキ層よりも抵抗値の高い Ni - B - P 系抵抗メッキ層或いは P T F E 含有 Ni メッキ層が使用される。従って、抵抗メッキ層 4 2 によって電位降下が生じることとなり、各エミッタ 2 6 先端の曲率半径や形状等に差異があっても、抵抗バラスト効果によって実質的にエミッタ先端の電界強度が低下し、電界放出の安定性や不均一性が大幅に改善される。この点に関し、従来の装置の場合、各エミッタ先端の曲率半径や形状等に差異があると、電界強度分布が異なることから、電界放出特性の不均一性が著しくなる。

## 【 0 0 4 1 】

図 6 ( a ) ~ ( c ) は本発明の別の実施の形態に係る横型の電界放出型冷陰極装置の製造方法を工程順に示す図であり、この装置は図 1 図示の装置に適用可能である。

## 【 0 0 4 2 】

先ず、ガラス製の支持基板 1 6 上に金属製のカソード電極 2 2 及び金属製のゲート電極 2 4 を形成した。ここで、カソード電極 2 2 及びゲート電極 2 4 は、大型の電界放出型ディスプレイにおける信号遅延を考慮し、導電性の高い Ni メッキ膜を使用して  $2 \mu\text{m}$  の厚さに形成した。また、カソード電極 2 2 及びゲート電極 2 4 の間のギャップは、ステッパ等の露光装置を用いて、リソグラフィにより形成した。

## 【 0 0 4 3 】

次に、カソード電極 2 2 及びゲート電極 2 4 の互いに対向する対向側面 2 2 a、2 4 a のみを露出させるように、両電極 2 2 及び 2 4 をメッキレジスト膜 5 2 で被覆した ( 図 6 ( a ) ) 。なお、メッキレジスト膜 5 2 は、対向側面 2 2 a、2 4 a の近傍の両電極 2 2 及び 2 4 の上面の部分を追加的に露出させるように形成することもできる。但し、この場合、追加部分 2 2 b の長さ  $L_1$  ( 図 3 参照 ) は、カソード電極 2 2 の上面全体の長さ  $L_0$  に対して 2 5 % 以下の長さとなるように設定する。或いは、メッキレジスト膜 5 2 は、エミッタ 2 6 を形成するカソ



ード電極 2 2 の対向側面 2 2 a のみを露出させるように形成することもできる。

【 0 0 4 4 】

次に、蒸留水 1 リットルに対して、硫酸ニッケル 2 5 g、次亜りん酸ナトリウム 4 0 g、酢酸ナトリウム 1 0 g、クエン酸ナトリウム 1 0 g、ほう酸 3 0 g の割合で溶かし、金属メッキ層 4 2、4 6 用の約 P H 5 に調整した無電解 N i - B - P 系抵抗メッキ液を形成した。更に、このメッキ液中に、微細体 4 4 となるフラーレン C<sub>60</sub> または所定の長さに分級したカーボンナノチューブを約 5 0 g 混合し、メッキ槽 5 6 内で攪拌により懸濁させることにより懸濁メッキ液 5 4 を調製した。次に、懸濁メッキ液 5 4 の温度を約 8 0 ℃ に保持した状態で、カソード電極 2 2、ゲート電極 2 4 及びメッキレジスト膜 5 2 が上述の態様で配設された支持基板 1 6 を懸濁メッキ液 5 4 中に浸漬し、無電解メッキ処理を行った（図 6 （ b ））。

【 0 0 4 5 】

この無電解メッキ処理を約 3 分間行ったところ、露出したカソード電極 2 2 及びゲート電極 2 4 の対向側面 2 2 a、2 4 a 上に、N i - B - P 系無電解抵抗メッキ層（金属メッキ層 4 2、4 6）が、約 3 μ m の厚さで形成された。また、この際、微細体 4 4 となるフラーレンまたはカーボンナノチューブがメッキ材料と共に沈降するため、金属メッキ層 4 2、4 6 は、微細体 4 4 が分散状態で埋め込まれた状態で形成された。

【 0 0 4 6 】

即ち、上記無電解メッキ処理により、カソード電極 2 2 及びゲート電極 2 4 の対向側面 2 2 a、2 4 a 上に、夫々金属メッキ層 4 2 及び微細体 4 4 からなるエミッタ 2 6 と、金属メッキ層 4 6 及び微細体 4 8 からなるゲート突出部 2 8 とを形成することができた。なお、カソード電極 2 2 とゲート電極 2 4 との間のガラス製の支持基板 1 6 上では、金属メッキ層の付着力が弱いため、金属メッキ層が殆ど形成されないか、或いは形成されても超音波で簡単に剥離した。従って、水洗、乾燥後、図 1 図示の装置に適用可能な所定の構造を有する横型の電界放出型冷陰極装置を得ることができた（図 6 （ c ））。

【 0 0 4 7 】

なお、ここでは、無電解メッキ処理を行ったため、エミッタ 2 6 の金属メッキ層 4 2 の厚さ及び微細体 4 4 の密度と、ゲート突出部 2 8 の金属メッキ層 4 6 の厚さ及び微細体 4 8 の密度とは略等しいものとなった。

## 【 0 0 4 8 】

次に、図 6 図示の方法により製造した電界放出型冷陰極装置の電界放出特性を測定した。その結果、エミッタ 2 6 先端に加わる  $10^7$  V/cm 以上に及ぶと言われている強電界に対しても、エミッタ 2 6 はカソード電極 2 2 に対して強固な付着力を持ち、剥離することはなく、安定な電界放出特性を示した。なお、金属メッキ層 4 2 無しでフラーレンまたはカーボンナノチューブのみでエミッタを形成した場合、このような強電界に対しては、エミッタの剥離現象が見られ、不安定な電界放出特性しか得られなかった。

## 【 0 0 4 9 】

また、本実施の形態の装置においては、Ni-B-P 系無電解抵抗メッキ層 4 2 の抵抗バラスト効果もあり、電流放出安定性が 2 ~ 3 0 % 向上し、面内の均一電界放出性も改善できた。また、回転蒸着法で作製した Mo エミッタと比較して、先端部の曲率半径を大幅に低減することができた。具体的には、約 7 0 ~ 3 0 0 nm から約 1 ~ 3 0 nm に低減することができた。その結果、駆動電圧も、約 1 0 0 V から約 7 V へと大幅に低減することができた。また、真空度が約  $10^{-9}$  torr から約  $10^{-7}$  torr に低下すると、回転蒸着法で作製した Mo エミッタの場合には、放出電流値は約 1 / 1 0 以下に、電流変動は数百%以上増加したが、本実施の形態の装置においては殆ど変化しなかった。

## 【 0 0 5 0 】

図 7 (a) ~ (c) は本発明の更に別の実施の形態に係る横型の電界放出型冷陰極装置の製造方法を工程順に示す図であり、この装置もまた図 1 図示の装置に適用可能である。

## 【 0 0 5 1 】

先ず、図 6 図示の実施の形態と同様に、ガラス製の支持基板 1 6 上に金属製のカソード電極 2 2 及び金属製のゲート電極 2 4 を形成した。ここで、カソード電極 2 2 及びゲート電極 2 4 は、大型の電界放出型ディスプレイにおける信号遅延

を考慮し、導電性の高いNiメッキ膜を使用して1  $\mu$ mの厚さに形成した。また、カソード電極22及びゲート電極24の互いに対向する対向側面22a、24aを露出させるように、両電極22及び24をメッキレジスト膜52で被覆した(図7(a))。なお、メッキレジスト膜52による両電極22及び24の被覆範囲は上述のように変更可能である。

## 【0052】

次に、蒸留水1リットルに対して、スルファミン酸ニッケル600g、塩化ニッケル5g、次亜りん酸ナトリウム30g、ホウ酸40g、サッカリン1gの割合で溶かし、金属メッキ層42、46用の約PH4に調整した抵抗メッキ液を形成した。更に、このメッキ液中に、微細体44となるカーボンナノチューブを約40g混合し、メッキ槽66内で攪拌により懸濁させることにより懸濁メッキ液64を調製した。次に、懸濁メッキ液64の温度を約50℃に保持した状態で、カソード電極22、ゲート電極24及びメッキレジスト膜52が上述の態様で配設された支持基板16を懸濁メッキ液64中に浸漬し、電気メッキ処理を行った(図7(b))。ここで、陽極68には100V、ゲート電極24には10V、カソード電極22には0Vが夫々印加されるように設定した。

## 【0053】

この電気メッキ処理を約4分間行ったところ、露出したカソード電極22及びゲート電極24の対向側面22a、24a上に、Ni-B-P系抵抗メッキ層(金属メッキ層42、46)が、夫々約4  $\mu$ m及び0.5  $\mu$ mの厚さで形成された。また、この際、微細体44となるフラーレンまたはカーボンナノチューブがメッキ材料と共に沈降するため、金属メッキ層42、46は、微細体44が分散状態で埋め込まれた状態で形成された。

## 【0054】

即ち、上記電気メッキ処理により、カソード電極22及びゲート電極24の対向側面22a、24a上に、夫々金属メッキ層42及び微細体44からなるエミッタ26と、金属メッキ層46及び微細体48からなるゲート突出部28とを形成することができた。なお、カソード電極22とゲート電極24との間のガラス製の支持基板16上では、金属メッキ層の付着力が弱いため、金属メッキ層が殆

ど形成されないか、或いは形成されても超音波で簡単に剥離した。従って、水洗、乾燥後、図 1 図示の装置に適用可能な所定の構造を有する横型の電界放出型冷陰極装置を得ることができた（図 7（c））。

## 【 0 0 5 5 】

なお、ここでは、カソード電極 2 2 に対してゲート電極 2 4 に正の電位が付与された状態で電気メッキ処理を行ったため、ゲート突出部 2 8 の金属メッキ層 4 6 の厚さ及び微細体 4 8 の密度は、エミッタ 2 6 の金属メッキ層 4 2 の厚さ及び微細体 4 4 の密度よりも小さなものとなった。また、カーボンナノチューブはカソード電極 2 2 とゲート電極 2 4 との間の電界の電気力線に沿って主に配向された。具体的には、支持基板 1 6 の平坦な主面の広がり方向（図 7（c）中の水平方向）に対して  $\pm 20^\circ$  の角度範囲内に配向されたカーボンナノチューブの割合は 50～100%とすることができた。また、この割合は、電気メッキ処理の条件を調整することにより変化させる（従って、電子放出特性を向上させる）ことができた。

## 【 0 0 5 6 】

次に、図 7 図示の方法により製造した電界放出型冷陰極装置の電界放出特性を測定した。その結果、エミッタ 2 6 先端に加わる  $10^7$  V/cm 以上に及ぶと言われている強電界に対しても、エミッタ 2 6 はカソード電極 2 2 に対して強固な付着力を持ち、剥離することはなく、安定な電界放出特性を示した。

## 【 0 0 5 7 】

また、本実施の形態の装置においては、高配向のカーボンナノチューブ及び Ni-B-P 系抵抗メッキ層 4 2 の抵抗バラスト効果もあり、電流放出安定性が 4～50% 向上し、面内の均一電界放出性も改善できた。また、カーボンナノチューブの配向性が向上したためと推察されるが、非配向の場合に比較し、駆動電圧も 3% ほど改善することができた。また、図 6 図示の実施の形態と同様に、真空度にも強く、放出電流値及び電流変動は、殆ど変化しなかった。

## 【 0 0 5 8 】

図 6 及び図 7 図示の実施の形態においては、フラーレンまたはカーボンナノチューブをメッキ液中に分散させ、メッキ処理を行うことにより、フラーレン等が

沈降してカソード電極 2 2 の表面に接触すると同時に金属メッキ層 4 2 が生成される。従って、金属メッキ層 4 2 がカソード電極 2 2 に強く固着されると共に、フラーレン等が金属メッキ層 4 2 に強く固着され、強電界にも耐え得る付着強度の高いエミッタ 2 6 が得られ、電界放出の安定性を向上させることができる。また、メッキ処理が約 1 0 0 ℃ 以下の低温で行われるため、ダメージの少ないエミッタ 2 6 を作製することができる。また、カソード電極 2 2 等を予め支持基板 1 6 上に形成しておけば、金属メッキ層 4 2 を選択的にカソード電極 2 2 上に形成することが可能であり、工程の簡略化をはかることができる。

## 【 0 0 5 9 】

なお、図 6 及び図 7 図示の実施の形態においては、予め、エミッタ 2 6 とゲート突出部 2 8 とが接触により短絡しないように、カーボンナノチューブの長さ或いはフラーレンの直径や、析出する抵抗メッキ層 4 2、4 6 の厚さを予め調整した。しかし、エミッタ 2 6 とゲート突出部 2 8 とが接触により短絡しても、カソード電極 2 2 及びゲート電極 2 4 間に通電することにより、エミッタ 2 6 とゲート突出部 2 8 とを切断して両者間に間隙を形成することができる。この方法により、適宜、通電時間、電流量などを調整すれば、通常のリソグラフィを用いる場合よりも、距離の短いゲート／エミッタ間の間隙を形成することが可能となる。

## 【 0 0 6 0 】

また、図 6 及び図 7 図示の実施の形態において、微細体 4 4、4 8 を全て金属メッキ層 4 2、4 6 で一旦薄く覆った後、ウエットエッチング、R I E、C D E、スパッタ、昇華の何れか 1 つ、またはそれ等の組み合わせを用いて、微細体 4 4、4 8 の表面の一部を露出させるようにしてもよい。また、図 6 及び図 7 図示の実施の形態においては、抵抗バラスト効果を有するエミッタの金属メッキ層 4 2 として N i - B - P 系金属メッキ層を用いているが、代わりに、P T F E 含有 N i メッキ層を使用することができる。この場合、P T F E 含有 N i メッキ層は N i メッキ液中に P T F E を懸濁させることにより形成することができる。更に、金属メッキ層の母体金属としては、他の金属、例えば、C r、C u 等を使用することができる。

## 【 0 0 6 1 】

なお、本発明に係る横型の電界放出型冷陰極装置は、上述した用途の他、真空マイクロパワーデバイス、耐環境デバイス（宇宙用デバイス、原子力用デバイス、耐極限環境用デバイス（耐放射線用デバイス、耐高温デバイス、対低温デバイス））、各種センサ等に用いることが可能である。

【 0 0 6 2 】

以上、本発明の実施の形態を説明したが、本発明は上記実施の形態に限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲内において種々変形して実施することが可能である。

【 0 0 6 3 】

【発明の効果】

本発明によれば、導電性の材料からなる粒状または棒状の複数の微細体を金属メッキ層により強固に固着することができるため、エミッタの付着強度が増大し、電界放出の安定性や均一性に優れた高性能の横型の電界放出型冷陰極装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施の形態に係る横型の電界放出型冷陰極装置を応用した真空マイクロ装置の一例である平板型画像表示装置を示す断面図。

【図 2】

図 1 図示の装置の部分平面図。

【図 3】

図 1 図示の装置の要部の断面図。

【図 4】

（a）はカーボンナノチューブのような棒状の微細体と金属メッキ層との関係を示す拡大図、（b）はフラーレンのような粒状体の微細体と金属メッキ層との関係を示す拡大図。

【図 5】

中空棒状の微細体と充填層との関係を示す拡大図。

【図 6】

(a) ~ (c) は本発明の別の実施の形態に係る横型の電界放出型冷陰極装置の製造方法を工程順に示す図。

【図.7】

(a) ~ (c) は本発明の更に別の実施の形態に係る横型の電界放出型冷陰極装置の製造方法を工程順に示す図。

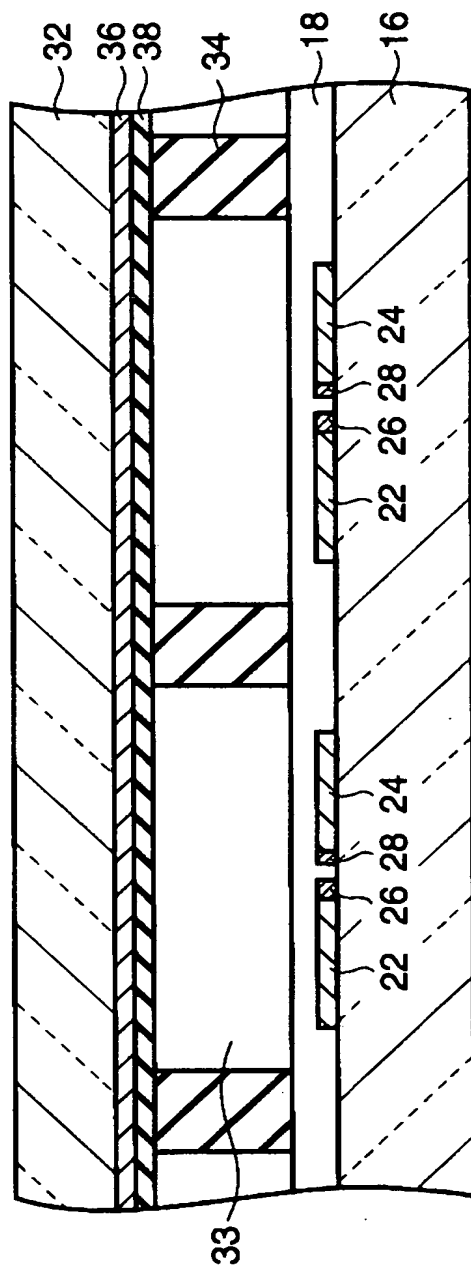
【符号の説明】

- 1 2 …カソードライン
- 1 4 …ゲートライン
- 1 6 …支持基板
- 1 8 …配線構造部
- 2 2 …カソード電極
- 2 4 …ゲート電極
- 2 6 …エミッタ
- 2 8 …ゲート突出部
- 3 2 …対向基板
- 3 3 …真空放電空間
- 3 4 …スペーサ
- 3 6 …アノード電極
- 3 8 …蛍光体層
- 4 2 …金属メッキ層
- 4 4 …微細体
- 5 2 …メッキレジスト膜
- 5 4、6 4 …懸濁メッキ液
- 6 8 …陽極

【書類名】

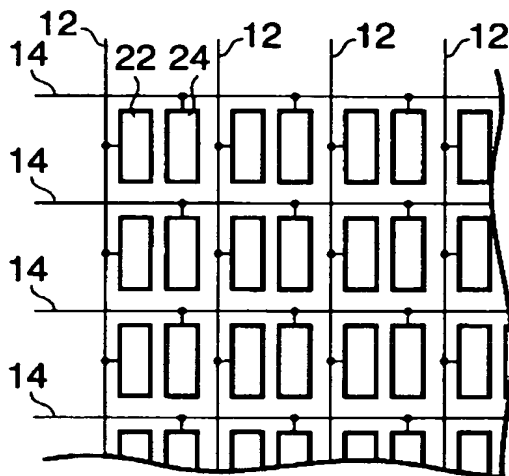
図面

【図 1】

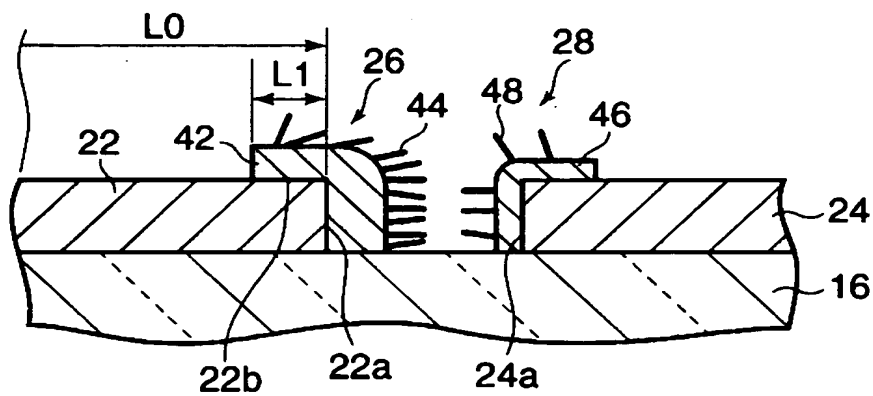




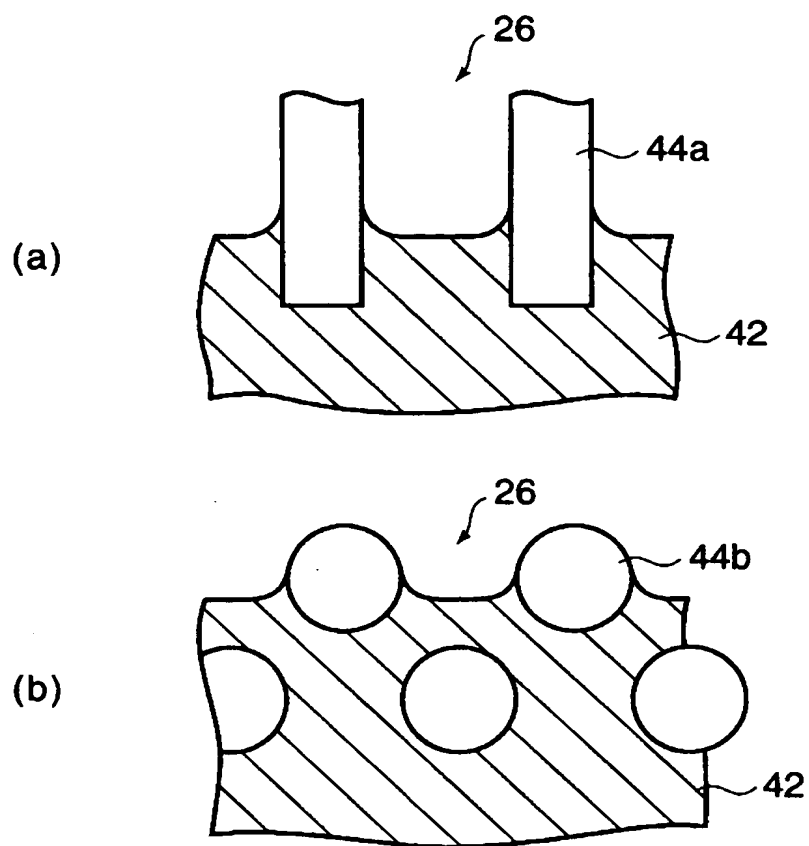
【図 2】



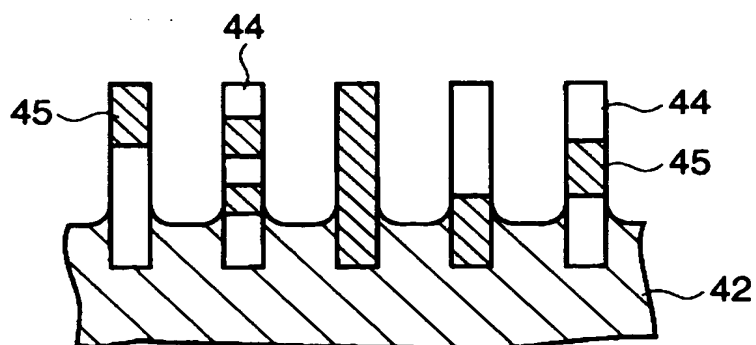
【図 3】



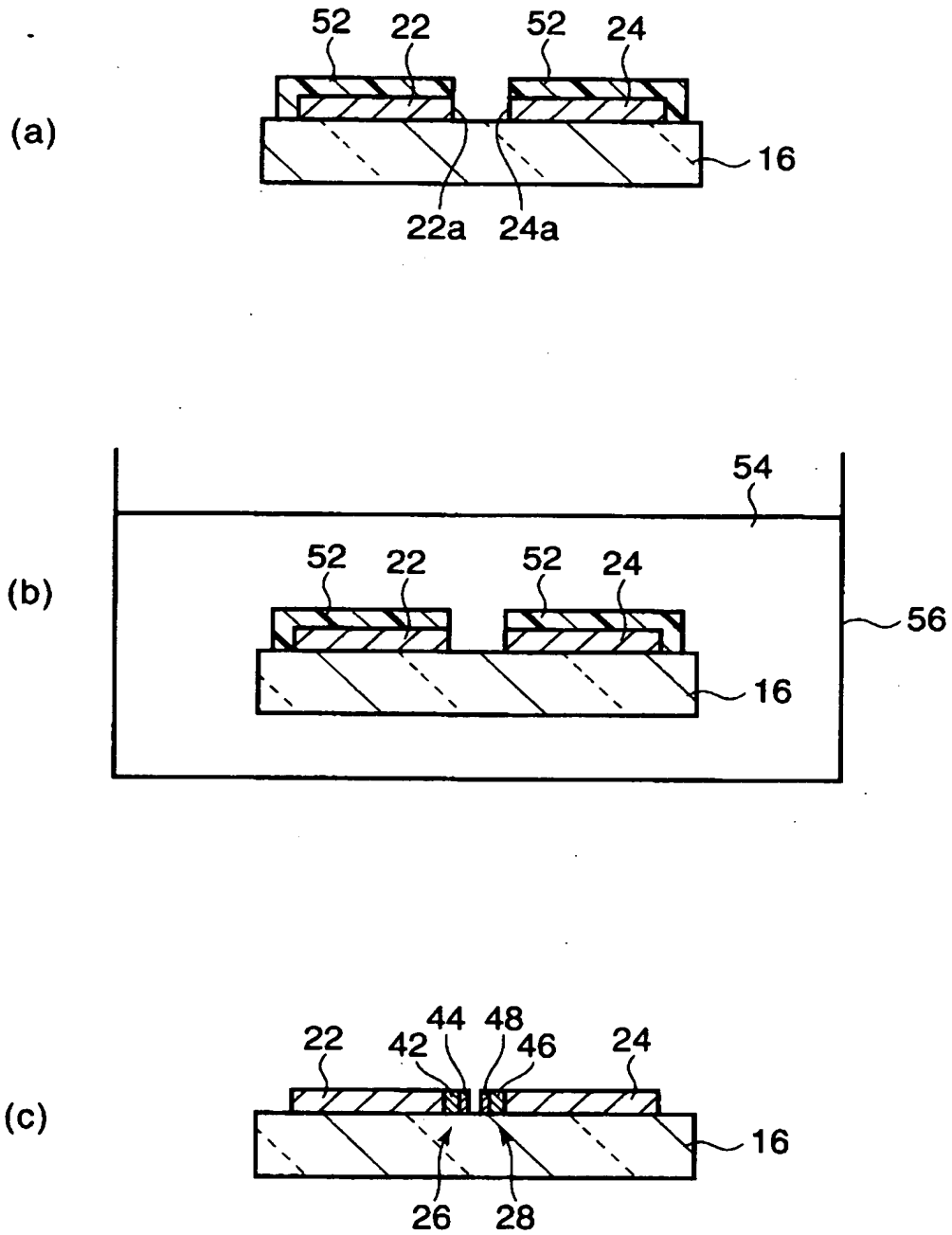
【図4】



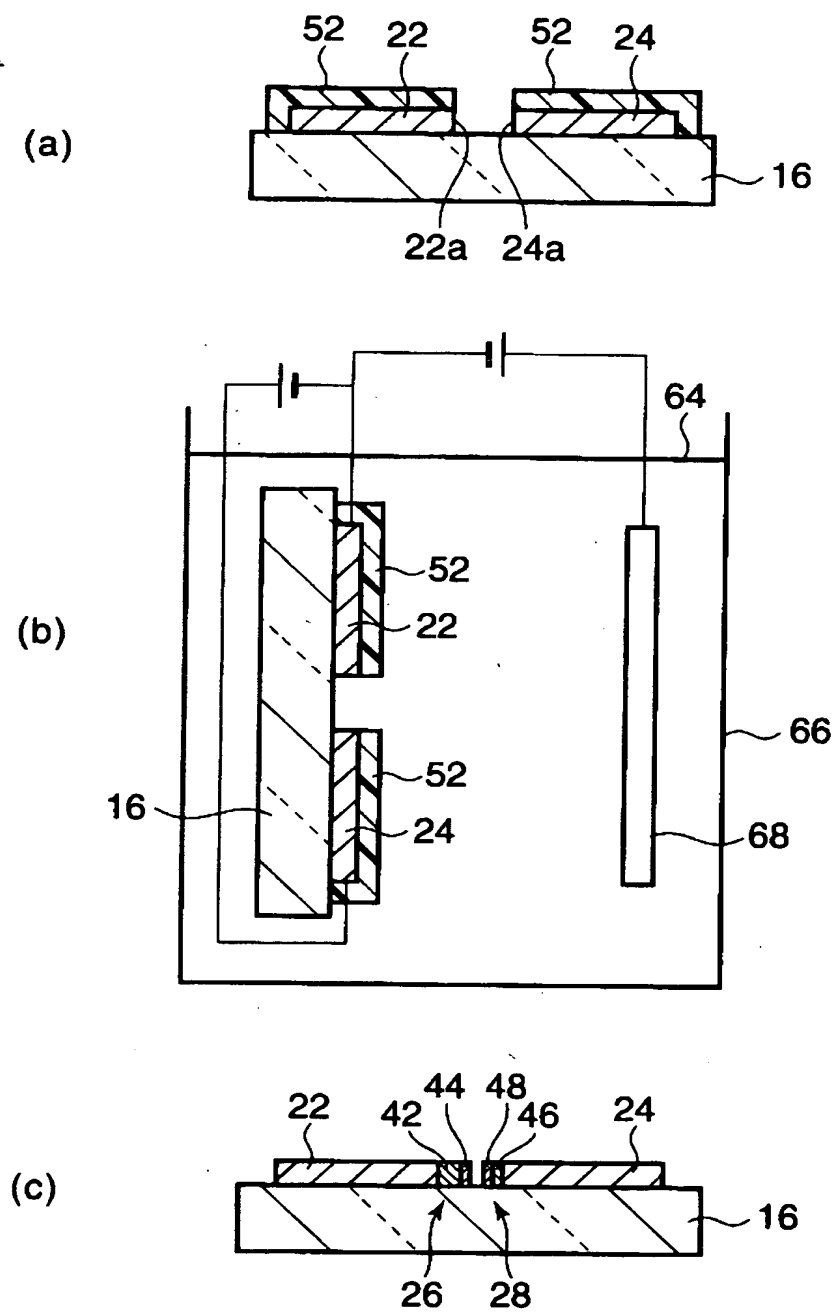
【図5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低駆動電圧、高電界放出効率、及び高集積化が達成可能な横型の電界放出型冷陰極及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 横型の電界放出型冷陰極装置は、支持基板 1 6 の主面上に横並びに配設されたカソード電極 2 2 及びゲート電極 2 4 を有する。カソード電極 2 2 及びゲート電極 2 4 は互いに対向する対向側面 2 2 a、2 4 a を有し、カソード電極 2 2 の対向側面 2 2 a 上にエミッタ 2 6 が配設される。エミッタ 2 6 は、カソード電極 2 2 上に形成された金属メッキ層 4 2 と、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラファイト、低仕事関数材料、負の電子親和力材料、金属材料からなる群から選択された材料からなると共に金属メッキ層 4 2 に分散状態で支持された粒状または棒状の複数の微細体 4 4 と、を有する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日 1990年 8月22日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地  
氏 名 株式会社東芝
2. 変更年月日 2001年 7月 2日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都港区芝浦一丁目1番1号  
氏 名 株式会社東芝